

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

DD (11) 222 880 A1

4(51) C 08 F 2/24

C 08 F 18/08

(4)

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 261 848 4

(22) 11.04.84

(44) 29.05.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Marschner, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Krause, Angelika, Dipl.-Chem.; Herrmann, Cornelia, Dipl.-Chem.; Mautner, Gottfried, Dr. Dipl.-Chem.; Reiß-Wunderling, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Mühlenbruch, Maryke, Dr. Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von wasserfesten Vinylacetathomo- und Vinylacetatcopolymerdispersionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetathomo- und Vinylacetatcopolymerdispersionen mit verbesserter Wasser- und Haftfestigkeit durch Emulsionspolymerisation von Vinylacetat und weiteren polymerisationsfähigen Monomeren in Gegenwart von Dispergatoren, Initiatoren oder Initiatorkombinationen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergator für die Polyvinylacetatdispersion ein wasserlöslicher teilacetalisierter Polyvinylalkohol eingesetzt wird, der einen Acetalisierungsgrad von 0,5 bis 10 Mol% aufweist. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß über den Dispergator die Wasserfestigkeit der Polyvinylacetatdispersion gesteuert werden kann, ohne daß weitere Präparationen notwendig sind.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von wasserfesten Vinylacetat-homo- und Vinylacetatcopolymersionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfesten Vinylacetathomo- und Vinylacetatcopolymersionen, die durch Emulsionspolymerisation von Vinylacetat und weiteren polymerisationsfähigen Monomeren in Gegenwart von Dispergatoren und Initiatoren gewonnen werden und die für die unterschiedlichsten Einsatzgebiete Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Patentliteratur wird eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von wasserfesten Latexdispersionen auf der Basis von Polyvinylacetat beschrieben. Zwei sich deutlich abgrenzende Verfahren, die in jedem Fall über Vernetzungsreaktionen im Polymeren oder im sich ausbildenden Film ablaufen, finden technisch eine Anwendung.

Es ist bekannt, durch Copolymerisation mit ethylenisch ungesättigten Monomeren oder mehrfunktionellen Monomeren vernetzbare Polyvinylacetatdispersionen herzustellen. In US-PS 2 301 099, DE-OS 2 364 364 und US-PS 3 301 809 werden die Copolymerisationen von Äthylen-Vinylacetat, Vinylacetat-N-Methylolacrylamid und Vinylacetat-Acrylicsäure oder deren Derivate beschrieben.

Durch diese Art der Copolymerisation ist bei der Verarbeitung eine nachträgliche Beeinflussung der Vernetzbarkeit nur noch begrenzt möglich. Diese Methode der Vorvernetzung wirkt sich auf die Verarbeitungseigenschaften insofern ungünstig aus, da die Filmbildung nur unter besonderen Bedingungen gewährleistet werden kann.

Im Resultat entstehen wasserresistente Filme, die aber durch eine spröde Struktur gekennzeichnet sind.

Polyvinylacetat-Copolymerdispersionen können durch sehr reaktionsfähige Monomere auch nachträglich vernetzt werden, um die Wasserfestigkeit zu erhöhen. In GB-PS 1 465 440 und US-PS 4 001 160 wird die nachträgliche Vernetzung von Polyvinylacetatdispersionen mit N-Methylolallylcarbamat, N-Methoxymethylallylcarbamat, N-Methylolacrylamid und Maleinsäure- oder Fumarsäureester dargelegt. Des weiteren können als vernetzbare Monomere Glycidylacrylate und Ölfettsäureester zugesetzt werden (DE-OS 2 709 876, DE-OS 2 634 834).

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Latexdispersionen des Polyvinylacetats basieren auf dem Batchverfahren, dem Zulaufverfahren oder auf einer Teilverlage des Monomeren (US-PS 3 956 216).

In jedem Fall ist aber eine Nachbehandlung des Films durch energiereiche Strahlung oder eine kurzzeitige Temperaturbehandlung erforderlich. Die Anwendbarkeit der Polyvinylacetatdispersionen, die mit reaktionsfähigen Monomeren nachbehandelt wurden, ist eingeschränkt, da diese Produkte beim Auftragen krümelige Konsistenz annehmen. Die Ausbildung eines durchgängigen Films ist beim Trocknen laufen deutlich eingeschränkt.

Als Dispergatoren finden zur Herstellung von Polyvinylacetatdispersionen Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Hydrolysegrad, ethylenisch ungesättigte Fettsäuren mit unterschiedlicher -C-C-Grundkette und Celluloseäther eine Anwendung (DE-OS 2 139 262, US-PS 3 730 933). Mit diesen Dispergatoren oder Dispergatorkombinationen ist es nicht möglich, eine ausreichende Wasserfestigkeit zu erzielen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Vinylacetathomo- und Vinylacetatcopolymerdispersionen mit verbesserter Wasser- und Haftfestigkeit und breiten Einsatzmöglichkeiten nach einer einfachen Technologie durch Emulsionspolymerisation herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung Vinylacetathomo- und Vinylacetatcopolymerdispersionen mit verbesserter Wasser- und Haftfestigkeit ihrer Filme durch Emulsionspolymerisation zu entwickeln, in dem Dispergatoren, Initiatoren oder Initiatorkombinationen, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer ungesättigter Verbindungen, Lösungsmittel oder Löslichkeitsverbessernde Zusätze, eingesetzt werden.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsmäßig dadurch gelöst, daß als Dispergator für die Dispersion ein teilacetatisierter Polyvinylalkohol mit einem Acetatisierungsgrad von 0,5 bis 10 Mol% eingesetzt wird, der in der wässrigen Phase löslich ist.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

70,5 Gew.% einer 7 %-igen wässrigen 5 Mol%-acetalisierten Polyvinylalkohol-Lösung mit einem pH-Wert von 7 werden mit 0,23 Gew.% Natriumacetat, 2,2 Gew.% Methanol, bezogen auf die Monomermenge, und 2,9 Gew.% Vinylacetat, bezogen auf die Menge der wässrigen Phase, versetzt und auf 338 °K Innentemperatur erwärmt. Dann werden 0,0014 Gew.% einer 3 %-igen wässrigen Kaliumpersulfatlösung, bezogen auf die Monomermenge, dazugegeben. Mit Erreichen einer Innentemperatur von 345 °K erfolgt die Zugabe von 100 Gew.% Vinylacetat und 0,0058 Gew.% einer 3 %-igen wässrigen Kaliumpersulfatlösung über einen Zeitraum von 4 Stunden.

Die aus den gewonnenen Latices mit einem Feststoffgehalt von 62,4 Gew.% gewonnenen Filme zeigen nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden einen Wasseraufnahmewert von 31 %.

Beispiel 2

105,7 Gew.% einer 5,1 %-igen wässrigen 2,5 Mol%-acetalisierten Polyvinylalkohol-Lösung mit einem pH-Wert von 7 werden mit 0,1 Gew.% Natriumhydrogencarbonat, bezogen auf die Monomermenge, versetzt und auf 343 °K erwärmt. Bei Erreichen dieser Temperatur wird mit einer 4-stündigen Dosierung von 100 Gew.% Vinylacetat und 1,6 Gew.% einer 12,3 %-igen wässrigen Ammoniumpersulfatlösung (bezogen auf die Monomermenge) begonnen.

Die aus den gewonnenen Latices mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.% gewonnenen Filme zeigen nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden einen Wasseraufnahmewert von 24,5 %.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Produkte Polyvinylacetatdispersionen in hohem Maße stabilisieren und gleichzeitig eine Verbesserung der Wasser- und Haftfestigkeit der aus diesen Latices ausziehbaren Filmen bewirken.

Die Konzentration der wasserlöslichen teillacetalisierten Polyvinylalkoholmenge kann in den Grenzen von 3 bis 12 Gew.%, bezogen auf die eingesetzte Wassermenge, variiert werden.

Die Herstellung der Latices erfolgt entweder durch einmalige Vinylacetatzugabe vor Polymerisationsbeginn oder anteilmäßig vor Polymerisationsbeginn mit anschließender kontinuierlicher Zugabe. Die Monomerzugabe kann gegebenenfalls auch nach dem Zulaufverfahren erfolgen.

Nach dem Prinzip der Erfindung ist auch die Herstellung von Polyvinylacetatcopolymerdispersionen durch den Einsatz weiterer ungesättigter Verbindungen bis zu maximal 40 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, möglich.

Die Polymerisation kann im Temperaturbereich von 333 °K bis 363 °K durchgeführt werden, wobei die freiwerdende Polymerisationswärme über eine Mantelkühlung oder durch das kondensierende Monomere abgeführt werden kann.

Der Feststoffgehalt der Dispersion kann in jeder geforderten Konzentration eingestellt werden.

Als Initiatoren sind Peroxide, wie z. B. Wasserstoff- oder Natriumperoxid sowie die Salze der Peroxidischwefel- oder diphosphorsäure geeignet.

Des weiteren können Alkanole, Ketone oder chlorierte Kohlenwasserstoffe zum Polymerisationsansatz zugefügt werden.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß über den Dispergator die Wasserfestigkeit der Polyvinylacetatdispersion gesteuert werden kann, ohne daß weitere Präparationen notwendig sind.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von wasserfesten Vinylacetathomo- und Vinylacetatcopolymerdispersionen durch Emulsionspolymerisation von Vinylacetat und weiteren polymerisationsfähigen Monomeren in Gegenwart von Dispergatoren, Initiatoren oder Initiatorkombinationen, gekennzeichnet dadurch, daß als Dispergator ein wasserlöslicher teilacetaliierter Polyvinylalkohol eingesetzt wird, der einen Acetalisierungsgrad von 0,5 bis 10 Mol% aufweist.

